

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2641644号

(45)発行日 平成9年(1997) 8月20日

(24)登録日 平成9年(1997) 5月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11			G 0 3 F 7/11	
C 0 9 D 183/00			C 0 9 D 183/00	
G 0 3 F 7/075	5 0 1		G 0 3 F 7/075	5 0 1
7/26	5 1 1		7/26	5 1 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

請求項の数2 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-139459  
(22)出願日 平成3年(1991) 5月16日  
(65)公開番号 特開平4-340553  
(43)公開日 平成4年(1992)11月26日

(73)特許権者 000220239  
東京応化工業株式会社  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
(72)発明者 田中 初幸  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2722-3-306  
(72)発明者 小原 秀克  
神奈川県茅ヶ崎市十間坂1丁目5番地21  
(72)発明者 中山 寿昌  
神奈川県平塚市高村26番地 高村団地26-404  
(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

審査官 山鹿 勇次郎

(56)参考文献 特開 平2-8852 (J P, A)  
特開 昭64-81938 (J P, A)  
特開 昭64-55842 (J P, A)  
特開 昭63-278335 (J P, A)

(54)【発明の名称】 多層レジスト法用積層材料の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 被加工基板上に、ハロゲンシラン又はオルガノハロゲンシランとアンモニア又はアミン類との混合物を塗布し、非水条件下で反応させたのち、加熱処理することにより酸化ケイ素から成る中間膜を形成させ、次いでこの上にレジスト膜を積層することを特徴とする多層レジスト法用積層材料の製造方法。

【請求項2】 被加工基板が、被加工表面に平坦化膜を有している請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多層レジスト法によるマスクパターンの形成に用いるための積層材料の製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、半導体素子などの製造工程において用いられる、被加工

2

基板上に高精度でレジストパターンを転写しうる二層又は三層レジスト法に用いるための積層材料の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子の集積度が進み、リソグラフィ工程でのレジストパターンの微細化が要求されている。この要求に対応する手段の1つとして多層レジスト法が提案されている。このような多層レジスト法としては従来三層レジスト法と二層レジスト法が知られているが、この三層レジスト法は、まず基板の凹凸を平坦化するために、該基板上に厚い流動性有機物で平坦化膜を形成したのち、その上に無機物から成る中間膜を設け、さらにその上にレジスト膜を形成して露光、現像処理を行ってパターンを形成し、次いで、このパターンを中間膜、平坦化膜と順次エッチングにより転写して、基

3

板上に所望のマスクパターンを形成させることにより行われ、また、二層レジスト法は、基板の凹凸を平坦化する作用を有する無機物から成る中間膜を形成したのち、その上にレジスト膜を形成し、前記の3層レジスト法と同様に順次エッチングして、レジストパターンを転写することにより行われる。

【0003】ところで、前記多層レジスト法における中間膜の形成には、従来量産性の面から、例えばアルコキシシランやハロゲノシランなどのケイ素化合物を加水分解して調製した塗布型のシリカ系材料を用い、この塗布型のシリカ系材料を塗布したのち、焼成することにより、酸化ケイ素膜から成る中間膜を形成させる方法が用いられていた。

【0004】しかしながら、このようにして形成された酸化ケイ素膜は吸湿性を有し、雰囲気中の水分を吸収しやすく、したがって、この膜上にレジストパターンを形成すると吸収された水分の影響で該レジストパターンとの密着性が低下し、エッチングによりレジストパターンを転写する際に十分な精度が得られないという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の多層レジスト法に用いる積層材料が有する欠点を克服し、被加工基板上に高精度でレジストパターンを転写しうる多層レジスト法用積層材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは被加工基板上に高精度でレジストパターンを転写しうる多層レジスト法によりマスクパターンを形成するのに用いる積層材料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、中間膜として非水条件下で吸湿性の少ない酸化ケイ素膜を形成させることにより、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、被加工基板表面又はその上に設けられた平坦化膜表面上に、ハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物を塗布し、非水条件下で反応させたのち、加熱処理することにより酸化ケイ素から成る中間膜を形成させ、次いでこの上にレジスト膜を積層することの特徴とする多層レジスト法用積層材料の製造方法を提供するものである。

【0008】本発明方法においては、被加工基板表面上に直接あるいはその上にあらかじめ常法によって設けられた平坦化膜の上に、ハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物を塗布し、非水条件下で反応させることにより、シラザン化合物を形成させる。この際用いられるハロゲノシランとしては、例えば  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{H}_3\text{SiCl}$  などを、またオルガノハロゲノシランとし

4

ては、例えば  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSiHCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHSiHCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiHCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$  などを挙げるができる。

【0009】一方、これらのハロゲノシランやオルガノハロゲノシランと反応させるアミン類としては、例えばモノメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどの低級アルキルアミンやエチレンジアミンなどのポリアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミンなどのアラルキルアミンなどを挙げるができる。

【0010】これらのハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物は、有機溶剤に溶解して塗布されるが、この有機溶剤としては例えばトルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジクロロメタンなどが用いられる。

【0011】本発明方法においては、上記のハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との反応を非水条件下で行うことが必要である。ここでいう「非水条件下」とは、水の不存在下及び水の生成を伴わない条件下を意味する。従来の多層レジスト法において用いられている酸化ケイ素から成る中間膜は、水の存在下又は水が生成する条件下で形成されるため、その赤外吸収スペクトルにおいて、水の存在に起因する波数  $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  の範囲にピークが存在するのに対し、本発明における酸化ケイ素から成る中間膜は、前記波数の範囲に実質上ピークが存在しないという点で、両者の間には明らかに組成上の差異が認められる。

【0012】本発明方法においては、前記した有機溶媒中に、トリクロロシラン、ジクロロシラン又はモノクロロシランのようなハロゲノシランを溶解し、これにアンモニアガスを吹き込むことにより調製した溶液を用いるのが好ましい。

【0013】ハロゲノシランやオルガノシランと、アンモニア又はアミン類とを反応させると、分子中に Si-N 結合を有する化合物すなわちシラザン化合物が生成する。したがって、本発明方法においては、ハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類との混合物を塗布液として用いる代りに、あらかじめハロゲノシラン又はオルガノハロゲノシランとアンモニア又はアミン類とを非水条件下で反応させ、この反応混合物から減圧蒸留などにより溶媒を除去して、所望のシラザン化合物を油状物質又は固体物質として回収したのち、これを適当な有機溶剤に溶解し塗布液とすることもできる。

【0014】この場合の有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジメチロールベンゼン、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、酢酸アルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アセト酢酸エチルエステル、乳酸アルキルエステル、安息香酸アルキルエステル、ベンジルアセテート、グリセリンジアセテートなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、イソホロン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル $n$ -ブチルケトン、アセトニルアセトンなどのケトン類、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、イソヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、イソオクタン、ベンゼン、トンエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、テトラリンなどの炭化水素類などが挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0015】本発明方法において、所望の中間膜を形成するための塗布液としては、シラザン化合物に換算して1~60重量%、好ましくは10~30重量%の割合で含有し、かつ常温における粘度が0.5~50センチポイズ、好ましくは1~20センチポイズの範囲にあるものをを用いるのが実用上好適である。該粘度は所望の膜厚などによって、有機溶剤の種類や量を適宜選択することにより、調整することができる。

【0016】本発明方法においては、前記のようにして調製された塗布液を、被加工基板表面又はその上に設けられた平坦化膜表面にスピンナー法、スプレー法、浸せき法など、従来慣用されている手段により塗布したのち、50~200℃程度の温度で乾燥してポリシラザン系被膜を形成させ、次いで大気中又は酸素雰囲気中、通常200~800℃の範囲の温度において、15~60分間程度加熱処理し、該ポリシラザン系被膜を酸化ケイ素膜に転化することにより、中間膜を形成させる。

【0017】このようにして形成された中間膜は膜厚が0.2~3.0 $\mu$ mのクラックのない均質な吸湿性の低い酸化ケイ素から成る連続膜であるが、本発明の目的がそこなわれない範囲で窒素原子や炭素原子が含有されていてもよい。

【0018】本発明方法においては、このようにして被加工基板上に形成された中間膜の上に、常法に従ってレジスト膜を積層することによって、多層レジスト法に用

いる積層材料を製造することができる。

【0019】このようにして得られた多層レジスト法用積層材料は、そのレジスト膜に所定パターンマスクを介して活性線を照射したのち、現像処理を施すことにより、レジストパターンを形成することができる。次に、この形成されたレジストパターンをマスクとして酸化ケイ素膜をエッチングにより除去したのち、平坦化膜のある場合は、パターン化された酸化ケイ素膜をマスクとして平坦化膜をエッチングにより除去する。

【0020】この場合、酸化ケイ素膜とその上に形成されるレジスト膜との密着性を向上させるために、レジスト膜を形成させる直前に該酸化ケイ素膜を200~600℃の範囲の温度で加熱処理するのが望ましく、さらに必要ならば、該酸化ケイ素膜表面に、レジスト膜との密着性を向上させるために公知のヘキサメチルジシラザン処理を施してもよい。

【0021】また、本発明方法においては、前記の酸化ケイ素膜の形成工程を数回繰り返し、酸化ケイ素膜を形成しても、均質な連続膜が得られるので、厚膜の酸化ケイ素膜から成る中間膜を容易に形成させることができる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明方法により得られる積層材料を用いると、多層レジスト法における中間膜として吸湿性が低く、均質でかつ密な酸化ケイ素膜を用いることにより、基板上に高精度のマスクパターンを形成させることはできる。

【0023】また、本発明方法により得られる積層材料は、クラックや剥離が生じることのない厚膜の均質な酸化ケイ素膜から成る中間膜を形成するので、基板上に高精度のマスクパターンを形成させるのに、特に有利である。

#### 【0024】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1

アルミニウムが蒸着された1.5 $\mu$ mの段差を有するシリコンウエハー上に、OFPR-800（東京応化工業社製、平坦化膜形成剤）を2 $\mu$ mの厚さで塗布し、200℃で30分間加熱して平坦化膜を形成したのち、この上にハロゲンシランとアンモニアとの反応生成物の20重量%キシレン溶液（東燃社製、商品名TEFP）2000rpmでスピン塗布し、150℃で30分間乾燥してポリシラザン被膜を形成させ、次いで大気中で500℃にて60分間焼成することにより、酸化ケイ素膜から成る中間膜を形成した。この酸化ケイ素膜は表面にクラックの発生は確認されず、極めて均質性の高い被膜であった。またこの酸化ケイ素膜は赤外吸収スペクトルから水の存在を示すピークは確認されなかった。

7

【0026】次に、得られた酸化ケイ素膜上に、i線感応ポジ型ホトレジストTSMR-V50（東京応化工業社製、商品名）をスピナーにより4000rpmで20秒間塗布し、ホットプレート上で90℃にて90秒間乾燥することにより、第3層の1.0μm厚のレジスト膜を形成したのち、i線用縮小投影露光装置LD-5011iA（日立製作所社製）によりi線を選択的に露光し、次いで2.35重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に1分間浸せきして、i線の照射部分を溶解除去することにより、中間膜上にレジストパターンを形成させた。

【0027】次に、四フッ化炭素とトリフルオロメタンとヘリウムとの混合ガスを、それぞれ25, 25及び100（SccM）の流量で使用して、酸化膜エッチング装置TUE-1101（東京応化工業社製）により、0.7 Torr、150Wの条件でレジストパターンをマスクとして酸化ケイ素膜をエッチング除去したのち、得られた酸化ケイ素膜パターンをマスクとして、酸素ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、平坦化膜をエッチング除去することで、シリコンウエハー上にパターン形成を行ったところ、極めて精度の高いパターンが段差部分でも形成された。

#### 【0028】実施例2

アルミニウムが蒸着された1.5μmの段差を有するシリコンウエハー上に、実施例1と同様のハロゲノシランとアンモニアとの反応生成物溶液TEFPを2000rpmでスピ塗布し、150℃で30分間乾燥したの

8

ち、大気中で500℃にて60分間焼成して酸化ケイ素膜を得るという操作を2回行い、平坦化膜としての特性を有する厚膜の酸化ケイ素膜を形成した。この酸化ケイ素膜は表面にクラックの発生は確認されず、均質性の高い被膜であった。また、この酸化ケイ素膜は赤外吸収スペクトルから、水の存在を示すピークは確認されなかった。

【0029】次いで、実施例1と同様の操作により酸化ケイ素膜上にレジストパターンを形成し、さらに実施例1と同様の操作によりレジストパターンをマスクとして酸化ケイ素膜をエッチング除去することで、シリコンウエハー上にパターン形成を行ったところ、極めて精度の高いパターンが段差部分でも形成された。

#### 【0030】比較例

実施例1で用いたハロゲノシランとアンモニアとの反応生成物溶液TEFPの代りに、テトラエトキシシランをエチルアルコールの存在下で部分加水分解して得られたSiO<sub>2</sub>換算濃度が12重量%の塗布液を使用した以外は、実施例1と同様の操作により酸化ケイ素膜から成る中間膜を形成した。

【0031】この酸化ケイ素膜は表面にクラックの発生が確認されるとともに、赤外吸収スペクトルから、水に起因する3200～3600cm<sup>-1</sup>の範囲に吸収ピークが確認された。次に、この上に実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成したところ、レジストパターンに剥離現象が確認された。

10

20